

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 3月28日
Date of Application:

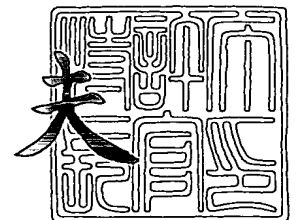
出願番号 特願2003-091718
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-091718]

出願人 セイコーエプソン株式会社
Applicant(s):

2004年 1月 6日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康



出証番号 出証特2003-3108882

【書類名】 特許願

【整理番号】 EP-0443801

【提出日】 平成15年 3月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 27/10

【発明者】

 【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

 【氏名】 木島 健

【発明者】

 【住所又は居所】 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

 【氏名】 名取 栄治

【特許出願人】

 【識別番号】 000002369

 【氏名又は名称】 セイコーエプソン株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100090479

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 井上 一

 【電話番号】 03-5397-0891

【選任した代理人】

 【識別番号】 100090387

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 布施 行夫

 【電話番号】 03-5397-0891

【選任した代理人】

【識別番号】 100090398

【弁理士】

【氏名又は名称】 大淵 美千栄

【電話番号】 03-5397-0891

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 039491

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9402500

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 セラミックス材料の塗布方法およびセラミックス膜

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 複合酸化物を含むセラミックス材料をスピン塗布によって基体上に塗布して塗布膜を形成する方法であって、

所定の回転数で前記基体が回転される第 1 回転工程と、

前記第 1 回転工程より少ない回転数で前記基体が回転される第 2 回転工程と、

前記第 2 回転工程より多い回転数で前記基体が回転される第 3 回転工程と、

を含む、セラミックス材料の塗布方法。

【請求項 2】 請求項 1 において、

前記第 3 回転工程における前記基体の回転数は、前記第 1 回転工程における前記基体の回転数より多い、セラミックス材料の塗布方法。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 において、

さらに、前記スピン塗布によって前記塗布膜を形成した後に、該塗布膜を乾燥させる工程を有する、セラミックス材料の塗布方法。

【請求項 4】 請求項 3 において、

前記塗布膜を乾燥させる工程は、ガスを前記塗布膜に吹き付けることにより行われる、セラミックス材料の塗布方法。

【請求項 5】 請求項 1 ないし 4 のいずれかにおいて、

前記セラミックス材料は、前記複合酸化物の加水分解物および重縮合物の少なくともいずれかを含むゾル・ゲル原料、および前記複合酸化物の構成元素を有機溶媒中に含む MOD 原料の少なくとも 1 方からなる、セラミックス材料の塗布方法。

【請求項 6】 請求項 1 ないし 5 のいずれかにおいて、

前記セラミックス材料が塗布される前記基体は、表面に白金族元素からなる電極層を有する、セラミックス材料の塗布方法。

【請求項 7】 請求項 1 ないし 6 に記載のセラミックス材料の塗布方法によって得られたセラミックス膜。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、セラミックス材料の塗布方法およびセラミックス膜に関する。

【0002】**【従来の技術および発明が解決しようとする課題】**

現在、半導体装置（例えば、強誘電体メモリ（F e R A M））に適用される強誘電体膜として、ペロブスカイト構造を有する強誘電体膜（例えば、P b Z r T i O系）や層状ペロブスカイト構造を有する強誘電体膜（例えば、B i L a T i O系、B i T i O系、S r B i T a O系）が提案されている。

【0003】

これらの強誘電体膜の形成方法として、ゾル・ゲル材料やMOD材料を用いたスピン塗布法が知られている。このスピン塗布法は、スパッタ法に比べて膜の組成制御が容易であること、パーティクルの発生がないこと、などの特徴を有する。

【0004】

本発明の目的は、膜特性の優れたセラミックス膜を得ることができる、セラミックス材料の塗布方法、およびセラミックス膜を提供することにある。

【0005】**【課題を解決するための手段】**

本発明にかかるセラミックス材料の塗布方法は、複合酸化物を含むセラミックス材料をスピン塗布によって基体上に塗布して塗布膜を形成する方法であって、所定の回転数で前記基体が回転される第1回転工程と、前記第1回転工程より少ない回転数で前記基体が回転される第2回転工程と、前記第2回転工程より多い回転数で前記基体が回転される第3回転工程と、を含む。

【0006】

本発明によれば、前記第1回転工程より少ない回転数で前記基体が回転される第2回転工程を含むことにより、膜特性の優れたセラミックス膜を得ることがで

きる。

【0007】

本発明の塗布方法において、前記第3回転工程における前記基体の回転数は、前記第1回転工程における前記基体の回転数より多くすることができる。

【0008】

本発明の塗布方法において、さらに、前記スピン塗布によって前記塗布膜を形成した後に、該塗布膜を乾燥させる工程を有することができる。

【0009】

本発明の塗布方法において、前記塗布膜を乾燥させる工程は、ガスを前記塗布膜に吹き付けることにより行われることができる。

【0010】

本発明の塗布方法において、前記セラミックス材料は、前記複合酸化物の加水分解物および重縮合物の少なくともいずれかを含むゾル・ゲル原料、および前記複合酸化物の構成元素を有機溶媒中にふくむMOD原料の少なくとも1方からなることができる。

【0011】

本発明の塗布方法において、前記セラミックス材料が塗布される前記基体は、表面に白金族元素からなる電極層を有することができる。

【0012】

本発明にかかるセラミックス膜は、本発明のセラミックス材料の塗布方法によって得られる。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下、本発明にかかる実施の形態の一例について説明する。図1は、本実施の形態の塗布方法におけるスピン塗布の回転数を模式的に示す図である。

【0014】

本実施の形態にかかるセラミックス材料の塗布方法は、複合酸化物を含むセラミックス材料をスピン塗布によって基体上に塗布して塗布膜を形成する。その際に、所定の回転数で基体が回転される第1回転工程と、第1回転工程より少ない

回転数で基体が回転される第2回転工程と、第2回転工程より多い回転数で基体が回転される第3回転工程と、を含む。

【0015】

具体的には、基体上にセラミックス材料をスピン塗布する際に、図1に示すように、まず、第1回転工程10において、第1の回転数(R1)で基体が回転される。ついで、第2回転工程20において、第1回転工程10より少ない回転数(R2)で基体が回転される。ついで、第3回転工程30において、第2回転工程20より多い回転数(R3)で基体が回転される。

【0016】

第1回転工程10は、主として、セラミックス材料を基体の全面にわたって行き渡らせるための工程である。第3回転工程30は、主として、セラミックス材料を基体上に均一に分布させるための工程である。本実施の形態では、第1回転工程10の後に、第1回転工程10より少ない回転数(R2)で基体が回転される第2回転工程20を有する点に特徴を有する。この第2回転工程20を含むことにより、膜特性の優れたセラミックス膜を得ることができる。

【0017】

この塗布方法により優れたセラミックス膜が得られる理由は必ずしも明かではないが、例えば以下のことが考えられる。すなわち、基体が高速回転される第3回転工程30の前に、基体を一旦低速回転もしくは回転を停止する第2回転工程20を含むことにより、基体上にセラミックス材料が滞留する時間が長くなる。そのため、セラミックス材料が電極、例えば白金族元素からなる電極と接触する時間が長くなり、最終的に形成される結晶構造により影響を与えることができる。白金族元素としては、白金、ルテリウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウムをあげることができる。これらの元素は触媒作用を有し、例えばゾル・ゲル原料のアルコール交換反応に寄与し、得られるセラミックス膜の特性により影響を与えるものと考えられる。

【0018】

従来では、例えば図2に示すように、回転数(R1)で基体が回転される第1回転工程40の後に、回転数(R3)で基体が回転される第2回転工程50が行

われていた。図2に示す第1回転工程40は本実施の形態の第1回転工程10と同様な目的で行われ、第2回転工程50は本実施の形態の第3回転工程30と同様な目的で行われる。本実施の形態では、後の実施例でも述べるように、低速回転で行われる第2回転工程20を含むことにより、得られるセラミックス膜の特性が飛躍的に改善される。

【0019】

本実施の形態の塗布方法において、第3回転工程30における基体の回転数(R3)は、第1回転工程10における基体の回転数(R1)より多くすることが望ましい。このような回転数に設定することにより、塗布膜を均一の膜厚で形成することができる。また、塗布膜を均一の膜厚で形成するためには、第3回転工程30における基体の回転時間は、第1回転工程10における基体の回転時間より長くすることが望ましい。

【0020】

図1では、第1ないし第3回転工程において、基体をそれぞれ所定の間に定速で回転する例が記載されている。本実施の形態では、各回転工程での回転を必ずしも定速で行う必要はなく、回転速度を多段もしくは連続的に変化させることができる。また、本実施の形態では、第1ないし第3回転工程を含めばよく、他の回転工程をさらに有していてもよい。

【0021】

本実施の形態の塗布方法において、さらに、スピン塗布によって塗布膜を基体上に形成した後に、この塗布膜を乾燥させる第1熱処理工程を有することができる。この塗布膜を乾燥させる第1熱処理工程は、ガス、例えば窒素ガスのような不活性ガスを塗布膜に吹き付けるブロー処理を用いて行うことができる。ブロー処理に用いられるガスは100℃程度に加熱することができる。加熱温度を100℃程度までとするのは、塗布膜中に例えばPbを含む場合に、これが約120℃より高くなると蒸発しやすくなることを考慮したことによる。また、この第1熱処理工程では、基体をホットプレートで例えば150℃程度に加熱しながら行うことができる。さらに、基体をホットプレートで加熱して塗布膜を仮焼成する第2熱処理を行うことができる。第2熱処理は、第1熱処理より高い温度(例え

ば 300℃程度)で行うことができる。

【0022】

本実施の形態の塗布方法において、セラミックス材料は、複合酸化物の加水分解物および重縮合物の少なくともいずれかを含むゾル・ゲル原料、および前記複合酸化物の構成元素を有機溶媒中にふくむMOD原料の少なくとも1方からなることができる。

【0023】

ゾル・ゲル原料は、具体的には次のようにして調整することができる。まず、炭素数が4以下よりなる金属アルコキシドを混合し、加水分解および重縮合を行う。この加水分解および重縮合によって、 $M-O-M-O \cdots$ の強固な結合ができる。このとき得られる $M-O-M$ の結合は、セラミックスの結晶構造（ペロブスカイト構造）に近い構造を有する。ここで、Mは金属元素（例えば、Bi、Ti、La、Pbなど）であり、Oは酸素を示す。次に、加水分解および重縮合を行うことにより得られた生成物に溶媒を加え、原料を得る。こうして、ゾル・ゲル原料を調整することができる。

【0024】

MOD原料としては、例えば、セラミックス膜の構成元素同士が直接または間接的に連続して接続された多核金属錯体原料を挙げることができる。MOD原料は、具体的にはカルボン酸の金属塩を挙げることができる。カルボン酸としては、酢酸、2-エチルヘキサン酸などを挙げることができる。金属としては、例えば、Bi、Ti、La、Pbなどを挙げることができる。MOD原料においても、ゾル・ゲル原料と同様に、 $M-O$ の結合を有する。しかし、 $M-O$ 結合は、重縮合を行って得られるゾル・ゲル原料のように連続した結合にはなっておらず、また、結合構造もリニア構造に近くペロブスカイト構造とはかけ離れている。

【0025】

また、セラミックス材料は、ゾル・ゲル原料やMOD原料などの複合酸化物が化学量論的組成に調整され、かつこれらの混合物には複合酸化物に含まれる金属材料（例えば、Pb、Bi）を、前記化学量論的組成に対して過剰に含ませることができる。

【0026】

本実施の形態において、セラミックス材料は、複合酸化物に加えて、該複合酸化物に対して触媒作用を有する常誘電体材料を含むことができる。セラミックス材料中に強誘電体を構成する複合酸化物に加えて、常誘電体材料が混在することにより、複合酸化物の結晶化過程において、複合酸化物の一部の構成元素が常誘電体材料の構成元素と置換して結晶化温度を低下させることができる。

【0027】

ここで、常誘電体材料は、構成元素中にSiまたはGeを含む酸化物、または構成元素中にSiおよびGeを含む酸化物からなることができる。

【0028】

このような常誘電体材料としては、例えば、構成元素中にSiまたはGeを含む酸化物、または構成元素中にSiおよびGeを含む酸化物を採用することができる。かかる酸化物は、 ABO_X または BO_X で表される常誘電体材料であって、AサイトはPb、Bi、Hf、Zr、V、Wのいずれかの単元素または複合元素からなり、BサイトはSi、Geのいずれかの単元素または複合元素からなる材料を採用することができる。具体的には、 $PbSiO_X$ 系 ($Pb_5Si_3O_X$ 、 $Pb_2Si_1O_X$)、 $PbGeO_X$ 系 ($Pb_5Ge_3O_X$ 、 $Pb_2Ge_1O_X$)、 $BiSiO_X$ 系 ($Bi_4Si_3O_X$ 、 $Bi_2Si_1O_X$)、 $BiGeO_X$ 系 ($Bi_4Ge_3O_X$ 、 $Bi_2Si_1O_X$)、 $ZrGeO_X$ 、 $HfGeO_X$ 、 $VGeO_X$ 、 $WGeO_X$ 、 $VSiO_X$ 、 $WSiO_X$ 等が挙げられる。なお、AサイトにZr、Hf、V、Wを用いた場合は、強誘電体の酸素欠損の抑制効果がある。

【0029】

基体としては、例えば基板の上に電極層が形成されたものを用いることができる。基板としては、例えば、シリコン、ゲルマニウム等の元素半導体、GaAs、ZnSe等の化合物半導体等の半導体基板、Pt等の金属基板、サファイア基板、 MgO 、 $SrTiO_3$ 、 $BaTiO_3$ 、ガラス等の絶縁性基板が挙げられる。基板は、セラミックス膜の用途に応じて選択される。セラミックス膜が半導体装置に適用される場合には、基板としてシリコン基板、より好ましくはシリコン単結晶基板が用いられる。

【0030】

本実施の形態にかかるセラミックス材料を公知の方法によって熱処理することにより、セラミックス膜、例えば強誘電体膜を得ることができる。セラミックス膜は、例えば以下のようにして得られる。まず、本実施の形態にかかるセラミックス材料を基体上にスピン塗布によって塗布膜を形成する。次に、必要に応じて、塗布膜を乾燥および仮焼成する。次に、塗布膜を熱処理することにより、塗布膜を結晶化させてセラミックス膜を形成する。

【0031】

以下に、本実施の形態に係る塗布方法のさらに詳細な実施例について図面を参照しながら説明する。

【0032】

(実施例)

本実施例では、白金電極が形成された基体上に、加圧型熱処理装置を用いて $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ (PZT) 膜を作製した。

【0033】

まず、化学量論的組成に調整された、 $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ 膜を形成するためのゾルゲル溶液（濃度：10重量%）を用いて塗布膜を作製した。なお、この実施例では、原材料のPbの過剰量を10モル%とした。塗布膜は、以下の工程を経て作製された。 $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ 膜を形成するためのゾル・ゲル溶液をスピン塗布によって電極上に塗布した。このとき、スピン塗布は、500rpmで3秒（第1回転工程）、50rpmで10秒（第2回転工程）、さらに3000rpmで30秒間（第3回転工程）の条件で行った。次に、ホットプレートを用いて、塗布膜を150℃で2分間加熱し（乾燥工程）、さらに300℃で5分間加熱して仮焼成を行った。以上の塗布工程および乾燥・仮焼成工程を3回繰り返すことによって、膜厚150nmの塗布層を形成した。このようにして得られた実施例のサンプルをサンプル1とする。

【0034】

塗布膜の乾燥工程において、窒素ガスのブロー処理を加えた他は上述したサンプル1と同様の方法で塗布膜を得た。これを実施例のサンプル2とする。

【0035】

さらに、比較のために、第2回転工程を経ない他はサンプル1と同様の方法で塗布膜を得た。これを比較サンプル1とする。

【0036】

次に、各サンプルについて、加圧型熱処理装置を用いて塗布膜の結晶化を行った。結晶化条件としては、圧力9.9気圧、熱処理の温度を550℃、処理時間を10分間とした。

【0037】

次に、塗布膜上に直径100 μ m、厚さ100nmの白金電極を形成し、キャパシタを得た。これらのキャパシタを用いて強誘電特性（ヒステリシス）を測定した。その結果を図3（A）～（C）に示す。図3（A）は、本実施例にかかるサンプル1のヒステリシスを示し、図3（B）は、本実施例にかかるサンプル2のヒステリシスを示し、図3（C）は、比較サンプル1のヒステリシスを示す。これらの結果から、本実施例のサンプル1、2は、比較サンプル1に比べ、低電圧で飽和する角形性が優れた良好なヒステリシスを有することが確認された。また、本実施例のサンプル2は、本実施例のサンプル1に比べ、塗布膜の乾燥工程においてブロー処理を行うことにより、さらに良好なヒステリシスが得られた。以上のように、本発明の実施例によれば、セラミックス材料をスピン塗布する際に第1ないし第3回転工程を経ることにより、良好な強誘電特性を有するセラミックス膜を形成できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施の形態にかかる塗布方法を模式的に示す図である。

【図2】 従来の塗布方法を模式的に示す図である。

【図3】 （A）および（B）は、実施例におけるサンプルのPZT膜のヒステリシス特性を示し、（C）は、比較例におけるサンプルのPZT膜のヒステリシス特性を示す図である。

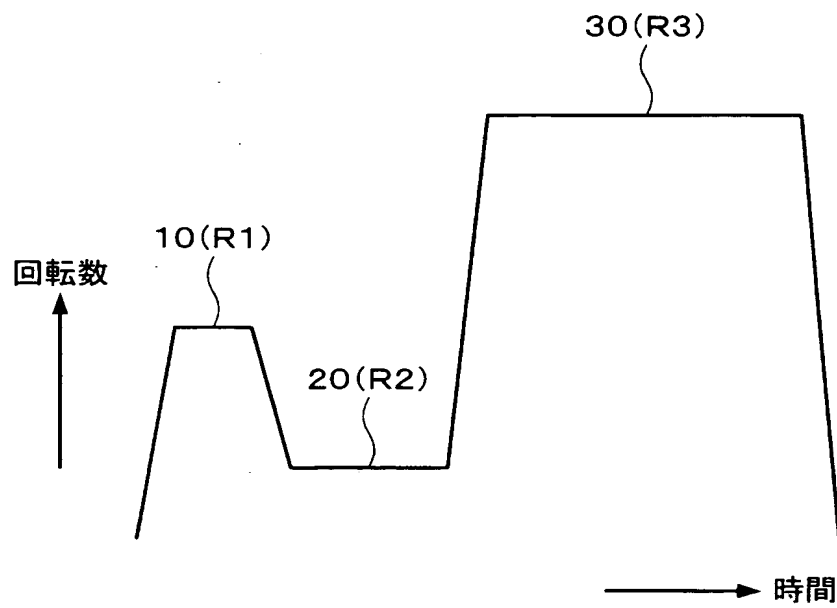
【符号の説明】

10 第1回転工程、20 第2回転工程、30 第3回転工程

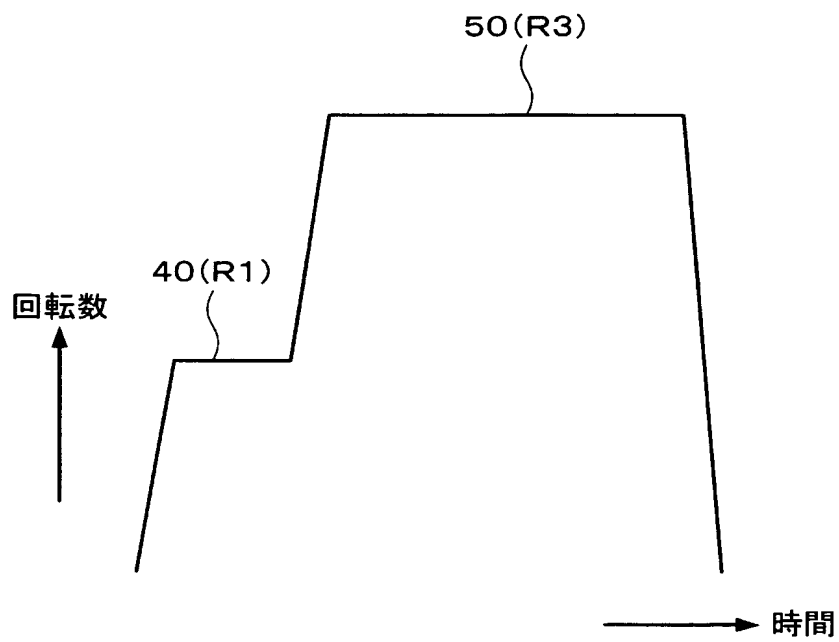
【書類名】

図面

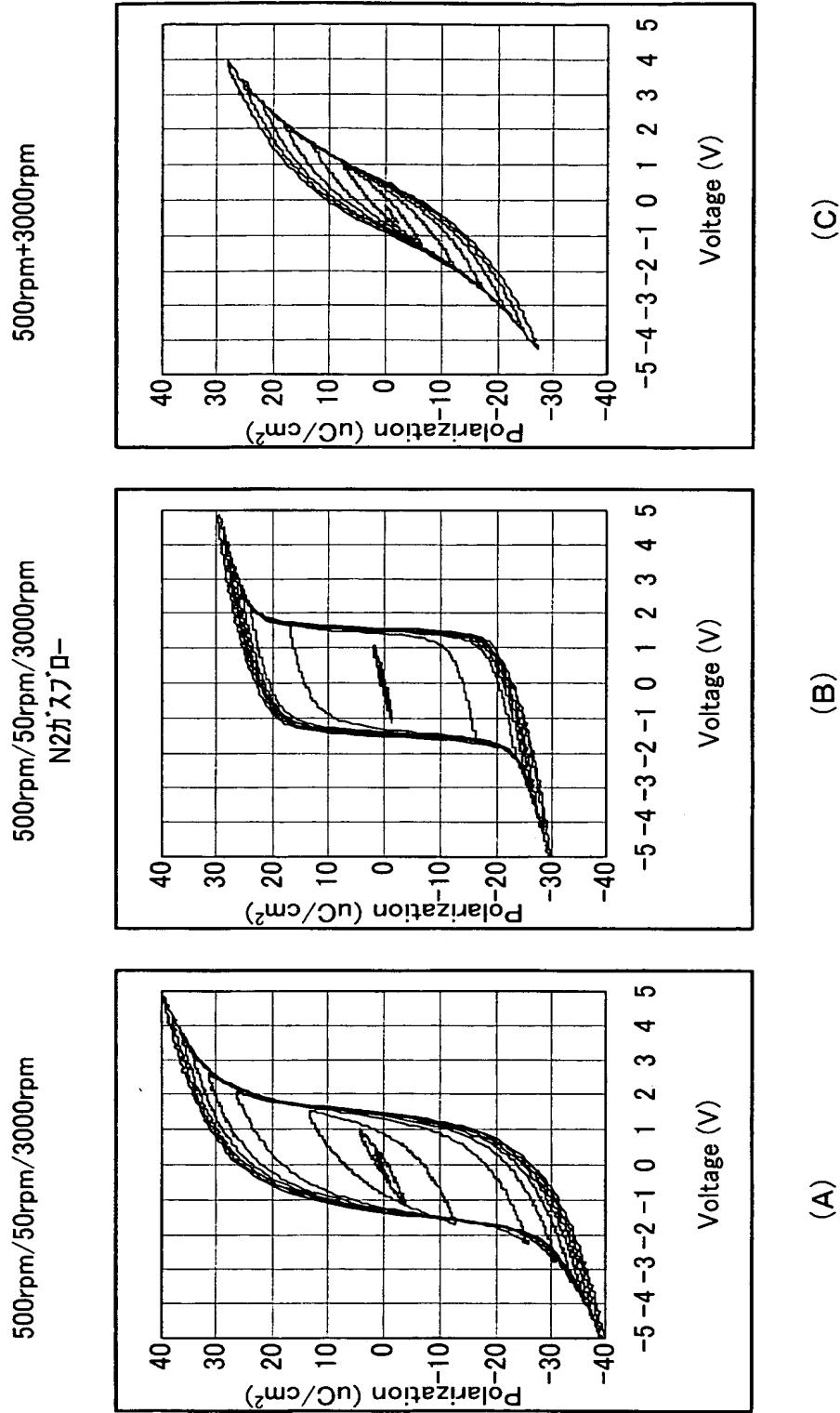
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 膜特性の優れたセラミックス膜を得ることができる、セラミックス材料の塗布方法およびセラミックス膜を提供することにある。

【解決手段】 セラミックス材料の塗布方法は、複合酸化物を含むセラミックス材料をスピン塗布によって基体上に塗布して塗布膜を形成する方法であって、所定の回転数で基体が回転される第1回転工程10と、第1回転工程10より少ない回転数で基体が回転される第2回転工程20と、第2回転工程より多い回転数で基体が回転される第3回転工程と、を含む。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 3 - 0 9 1 7 1 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 3 6 9]

1 . 変 更 年 月 日

1 9 9 0 年 8 月 2 0 日

[変 更 理 由]

新 規 登 録

住 所

東 京 都 新 宿 区 西 新 宿 2 丁 目 4 番 1 号

氏 名

セ イ コ ー エ プ ソ ン 株 式 会 社